

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075407

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-265408

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.2000

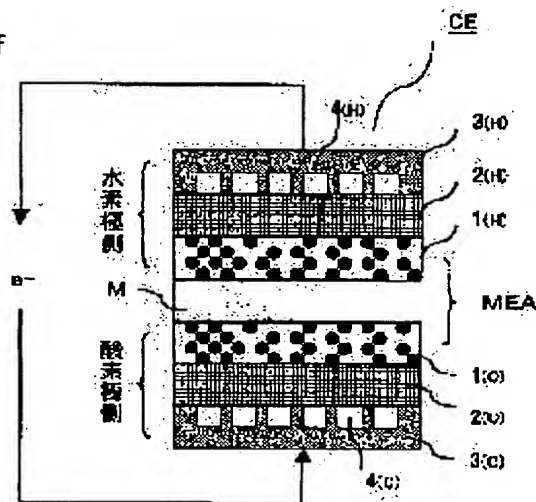
(72)Inventor : FUKUDA KAORU
ASANO YOICHI
KANEOKA NOBUYUKI
SAITO NOBUHIRO
NANAUMI MASAACKI

(54) ELECTRODE STRUCTURE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode structure for a fuel cell which has high durability even in a temperature cycle from below zero degrees up to more than 85° C with prevention of peel off of an interface between an electrolyte membrane M and an electrolyte catalyst layer 1.

SOLUTION: The electrode structure composed of a pair of electrode catalyst layers and an electrolyte membrane pinched by them, catalyst of at least one side face of which former infiltrates into the latter to integrate the electrode catalyst layers and the electrolyte membrane, catalyst-dispersed organic solvent slurries in which the catalyst is dispersed in an organic solvent dissolving the electrolyte membrane are directly applied at least on one face of the electrolyte membrane, and then, the catalyst is made to infiltrate into the electrolyte membrane by heating under pressure, to integrally form the electrode catalyst layers on the electrolyte membrane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3579886

[Date of registration]

30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

とが一体成形可能であれば特に制限されないが、例えばジメチルアセトアミド（沸点：165.5℃）、ジメチルホルムアミド（沸点：153℃）、ジメチルスルホキシド（沸点：189℃）、トリエチルホスフェート（沸点：115℃）、N-メチルピロリドン（沸点：202℃）等が挙げられ、これらを単独あるいは二種以上の混合物として使用できる。

【0026】本発明において、触媒分散有機溶媒スラリーを塗布する際に前記スラリーを片面に塗布して、加圧下に加熱して（ホットプレス）して片面づつ一体に積層することでも可能であるが、電極構造体MEAが熱源等により腐食する可能性があるため、電極層の両面にスラリーを塗布して電極層と電極触媒層を一体形成することが好ましい。この際の加圧圧力、加熱温度、ホットプレス時間は、使用する溶媒、スラリー粘度等により適宜選択されるが、代表的には、1.5～2.5 MPa（15～25 kg/cm²）の圧力、及び120～180℃の温度で30～60秒間ホットプレスするのが好ましい。この際、前記溶媒は、20 mg/cm²以上の量で残存させると、前記条件と相俟ってホットプレス時のスラリー中の残存溶媒による電極触媒Mの表面の溶解が可能ならしめ、触媒の電解質Mへの侵入を容易にし、該触媒がある程度の深さに押し込むことが可能となるので好ましい。

【0027】なお、この際のスラリーの粘度は、電解質に直接塗布する操作を行うことができ、本発明に規定する所定の電極触媒層を形成することができる範囲内であれば特に制限されないが、好ましくは5.000～25.000 mPa・秒の範囲内である。すなわち、スラリー粘度が5.000 mPa・秒未満であるとホットプレスした際にスラリー側れが起る可能性があり、逆にスラリー粘度が25.000 mPa・秒を超えるとスラリーの収縮が困難なる場合がある。

【0028】このようにして、本発明において電極構造体MEAにおける電極層Mと電極触媒層を一体形成することによって電極触媒Mと電極触媒層1の界面の圧着強度を高め、高温時の熱応力により発生するこれらの界面の剥離や角度サイクルによる熱劣化を防止することが可能となる。

【0029】（電極構造体の製造）以下、図4に基づいて本発明の電極層と電極触媒層が一体形成された電極構造体の製造方法について述べる。本発明の電極構造体を製造するに当たって、まず触媒粒子を、電極触媒Mを可溶な溶媒に溶解し、粘度が5.000～25.000 mPa・秒となるように触媒分散有機溶媒スラリーを形成する。次いで、このようにして調整された触媒分散有機溶媒スラリーを図4（a）に示す通り、所定量、電極層面に直接塗布を行う。なお、所定に応じてカーボンブラック粉末とアロン粉末からあるいはカーボンブラック粉末と電解質溶媒（イオン導電性高分子溶液）から形成される下地層形成用スラリーを電極分散有機溶媒ス

リーの上に重ねて塗布して下地層を形成することも可能である。

【0030】図4（b）～図4（e）は、図4（a）の一部を拡大した断面図であり、本発明により触媒層が電極触媒Mと一体形成される様子を示すものである。図4（b）に示す通り、まず塗布した電極触媒形成用のスラリー中の電極触媒Mを可溶な溶媒が電極触媒Mを溶かしはじめ、次いで、図4（c）に示す通り、触媒層が電極層の一部を溶解する。次いで、図4（d）に示す通り、電極触媒形成用スラリーの上からホットプレスを行うと、電極層と電極触媒層が溶解した部分に触媒粒子Cが侵入する。この際に触媒層（有機溶媒）を20 mg/cm²以上の量で残存させた状態でホットプレスを行うことが好ましい。このようにしてホットプレスを行った後、温度・圧力を開放すると、図4（e）に示す通り、電極触媒Mと電極触媒層1とを一体形成した電極構造体MEAが形成される。このように、簡単な工程で所望とする耐久性の高い電極構造体MEAを製造することが可能となる。なお、本発明では、本来の電極触媒Mの表面から所定深さに亘って電極触媒層1が形成されるが、両者（電極触媒M、電極触媒層1）の境界部分は虚線一体になっている。

【0031】【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】触媒層（N-メチルピロリドン）に触媒（Ce）を粘度が5.000 mPa・秒となるように添加して触媒分散有機溶媒スラリーを調整した。このようにして調整された触媒分散有機溶媒スラリーを電極触媒の残量（残存溶媒量）が100 mg/cm²となるまで乾燥し、次いでホットプレスを行って、触媒層と接合して本発明の電極構造体1と電極触媒層とを一体形成した。得られた電極構造体MEAの断面を、図5および図6に示す。なお、図5において、触媒の侵入深さは走査型電子顕微鏡（SEM）により測定し求め、そして触媒密度は同時に同側から侵入した触媒（触媒粒子）間の平均距離を求め、前記（1）式により算出したものである。また、触媒層の厚さを図5に示す通り、90℃で30分間の冷間乾燥と熱間乾燥を100℃で30分間、表面の乾燥状態を画像処理した。触媒は、単位触媒面積中の触媒層厚を算出し求め、クロスリク量（ガス透過性cc/cm²・分）は燃料電池セルに試料を組み付けた後に、これを水浸せ、試料ガスをガス供給口より供給し、腐蝕液を通して、ガス排出口から排出して試料ガスを測定し、求めた。

【0032】【実施例2～実施例9および比較例1】触媒分散有機溶媒スラリーの粘度および残存溶媒量を表1に示す通りに変更した以外は実施例1を繰り返した。結果を表1、図5および図6に示す。

【0033】

実施例	残存溶媒 粘度	残存溶媒 量	電極構造体特性		
			触媒層厚 (μm)	触媒層厚 (μm)	クロス リク量
実施例1	100	1500	18.9	7.7	6.12
実施例2	50	1500	11.9	7.8	5.36
実施例3	20	1500	6.1	8.2	3.13
実施例4	20	5000	4.9	8.5	6.09
実施例5	20	25000	8.0	9.2	4.13
実施例6	20	3000	2.9	12.5	6.00
実施例7	20	34000	4.0	10.9	5.05
実施例8	10	15000	2.8	12.6	6.00
実施例9	150	15000	24.3	7.8	12.00
比較例1	100	15000	0.0	22	4.90

【0034】表1および図5に示す通り、電極触媒層1と電極触媒Mとを一体形成した電極構造体MEAは、良好な触媒層厚およびクロスリク量（ガス透過性cc/cm²・分）を示し、特に触媒粒子の侵入深さ5～20 μmの範囲のものが特に好ましいことが分かる。一方、電極触媒層と電極触媒が一体形成されていない比較例1では触媒層が著しく劣っているのが分かる。ちなみに、侵入深さが浅いと、密度傾斜係数が小さくなり、触媒層厚が大きくなる傾向にあることが分かる。逆に侵入深さが深いと触媒層厚が小さくなる傾向にあることが分かる。また、触媒の侵入深さを深くするには、スラリーの粘度が小さい方がよいことが分かる。同時に、触媒の侵入深さを深くするには、残存溶媒が多い方がよいことが分かる。また、図6に示す通り、本発明の電極構造体MEAは比較例1の電極構造体と比較して全ての電流密度範囲で端子電圧が高いことが分かる。従って、本発明の電極構造体MEAは、従来の電極構造体と比較して耐久性が優れているだけでなく、より高い電力を供給することができる。

【0035】【発明の効果】以上説明した通り、本発明の電極構造体は、電極触媒層が形成される際に、電極触媒層と電極触媒層とが両者の境界面が連続的に変化して一体形成される。したがって、電極層と電極触媒層との界面における剥離が起る。また所定の温度サイクルにおいても電極構造体の耐久性が増加することが可能となる（請求項1）。なお、本発明の電極層と電極触媒層を一体形成した電極構造体を含む燃料電池のセルは、燃料電池の電極触媒層において電極層と電極触媒層の界面における剥離が起る。また燃料電池全体の耐久性を向上させることが可能となる。しかも、この燃料電池は、従来技術のものと比較して高い出力を得ることができる。また、電極触媒層と電極触媒との界面におけるイオン交換膜剥離係数が、5×10⁻⁶ meq/g/cm以下となると、より高い耐久性が得られる（請求項2）。さらに、前記燃料電池用電極構造体において触媒粒子の電解質への侵入

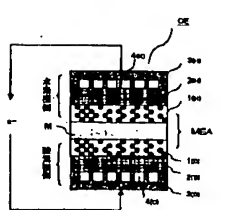
深さが5 μm～20 μmの範囲内とするとより高い耐久性が得られる（請求項3）。このように優れた燃料電池用電極構造体は、電極触媒層を構成する触媒粒子を溶媒に溶解した粘度5.000～25.000 mPa・秒の触媒分散有機溶媒スラリーを調整し、このようにして調整したスラリーを電極層に直接塗布し、加圧下に加熱して触媒を電解質へ侵入させて電極触媒層を電解質と一体形成することにより容易に製造することができる（請求項4）。また、電極触媒層に直接塗布した触媒粒子分散イオン導電性高分子の有機溶媒を20 mg/cm²～100 mg/cm²の量で残存させた状態で加圧下に加熱して触媒粒子を電解質へ侵入させると同時に優れた耐久性を有する電極構造体を容易かつ確実に製造することが可能となる（請求項5）。

【図面の簡単な説明】
【図1】本発明が適用される燃料電池セルの概略を示す断面図である。
【図2】本発明の電極構造体（燃料電池用電極構造体）の断面図である。
【図3】触媒粒子の構成を示す模式図である。
【図4】本発明の電極構造体の製造の様子を示す模式図である。

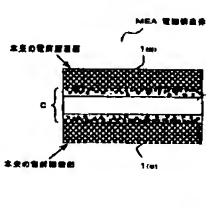
【図5】本発明および比較例における電極触媒層の侵入深さとガス透過性および触媒層厚の関係をグラフで示す。
【図6】本発明および比較例における電流密度と端子電圧の関係をグラフで示す。

【符号の説明】
FC 燃料電池
MEA 電極構造体（燃料電池用電極構造体）
M 電極触媒層
1 触媒層
2 触媒層
3 セパレータ
4 流路

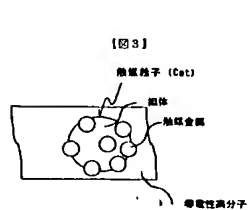
【図1】



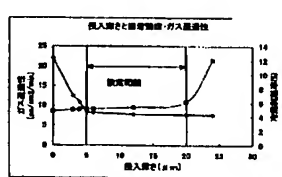
【図2】



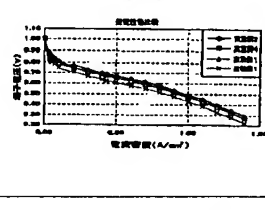
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 金岡 良之
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内
青藤 信広
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72)発明者 七海 昌昭
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 BB08 CC03
CX05 HH00 HH03